Centre - Eau Terre Environnement
Capsules INRSciences No 4, août 2008
INRS Université d'avant-garde

Revalorisation des résidus miniers de la Région de l'Amiante par la production de chlorure de magnésium

Emmanuelle Cecchi[1]

L'amiante, c'est quoi?

Sous le terme d'amiante, on désigne un ensemble de minéraux silicatés fibreux textiles, résistants à la chaleur, aux attaques chimiques et à la traction. Chaque fibre est particulièrement fine (<1 µm de diamètre), flexible et résistante. Il existe trois types d'amiante qui varient par leur composition, leur cristallisation et leur utilisation.

L'être humain utilise l'amiante depuis l'Antiquité (textiles funéraires, mèches d'éclairage, etc.). Puis, à partir surtout du XIXe siècle, la production se développa en Russie (gisements de l'Oural) et en Italie par l'exploitation et la transformation industrielle du chrysotile et de la trémolite. En 1878, les gisements québécois de Thetford Mines furent découverts. L'exploitation du produit n'a depuis lors fait qu'augmenter, atteignant son paroxisme au tournant des années 1970 alors que près de 3 millions de tonnes d'amiante bleu et brun étaient produites à l'échelle mondiale, principalement pour être intégrée à des produits de construction (Gibbons 1998). Les principales exploitations minières de chrysotile se situaient alors en Russie et au Canada. .

Tableau 1: Caractéristiques des 3 principaux types d'amiante.

	Serpentine	*Amphiboles*	
	Chrysotile	Amosite	Crocidolite
Couleur	blanc	brun	bleu
Longueur des fibres	40 mm	70 mm	70 mm
Diamètre des fibrilles	0,02 µm	0,1 µm	0,08 µm
Éléments associés aux tétraèdres	Mg	Mg, Fe	Fe, Na

Le Québec a été longtemps un des plus gros producteurs d'amiante blanc. En 2000, on produisait 310 000 tonnes d'amiante au Québec (Ministère des ressources naturelles, 2002). De cette activité, il nous reste aujourd'hui 1,2 milliard de tonnes de déchets, empilées autour des villes minières.

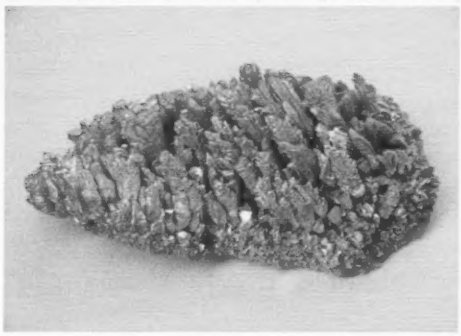
[1] Université Laval, Québec QC, G1V 0A6, emmanuelle.cecchi.1@ulaval.ca
Emmanuelle Cecchi a complété récemment un Doctorat en Sciences de la terre au centre Eau Terre Environnement de l'INRS. Elle est maintenant stagiaire post-doctorale à l'Unioversité Laval.

Centre - Eau Terre Environnement
Capsules INRSciences No 4, août 2008
INRS Université d'avant-garde

Et maintenant, que faire des résidus?

Les résidus d'extraction de l'amiante blanche, les fibres de chrysotile, sont encore riches en plusieurs métaux : fer, nickel, chrome, cobalt, magnésium (environ 35% sous forme MgO). Il est possible d'en extraire de la silice, du sulfate ou de l'hydroxyde de magnésium, et même possiblement d'y piéger le CO_2. De plus, ces résidus pourraient éventuellement servir à autre chose comme des remblais ou du terrassement. Mais encore faut-il que la chose soit rentable.

Le magnésium est un métal présent autant dans la croûte terrestre que dans l'eau de mer. Il est un élément nécessaire aux êtres vivants (chlorophylle des plantes, alimentation humaine, etc.). D'un point de vue pratique, il est plus léger que l'aluminium et entre dans la composition de nombreux objets que notre société utilise régulièrement : acier, boîtiers d'ordinateur, pièces d'avion, canettes de boisson, feux d'artifice... et missiles. Dans l'industrie de l'automobile, il permet de faire des voitures plus légères, consommant moins d'essence, mais tout aussi solides... De 4 à 5 kg de magnésium et alliage de magnésium sont utilisés pour produire une automobile et cette quantité va en augmentant (Stauder 2004).



Le problème, c'est que ce métal est coûteux, environ 2700$ / tonne à la fin 2007, et ce pour au moins deux raisons : le coût de production en est élevé et la demande sur le marché est forte. Dans un tel contexte, les montagnes de résidus miniers qui enjolivement nos campagnes contiendraient pour (tenez-vous bien ...) quelques **centaines de <u>milliards</u>** de dollars de magnésium! Mais encore faut-il l'en extraire...

Produire du magnésium

La principale méthode de production du magnésium métal se fait par électrolyse du chlorure de magnésium via un réacteur nommé cellule électrolytique.

On prend du chlorure de magnésium ($MgCl_2$) que l'on fait fondre à haute température. Des électrodes en graphite (un type de carbone) sont ensuite plongées dans ce bain. Sous l'effet du courant électrique qui circule entre les électrodes, le bain de chlorure de magnésium se décompose pour donner du magnésium métal et du chlore gazeux. Le magnésium métal se condense sous forme de gouttelettes à la surface du bain tandis que le chlore se dégage à une des électrodes.

Bien que simple en apparence, ce procédé présente de nombreuses difficultés. Le bain de chlorure de magnésium doit être très pur, à plus de 95%. En effet, toutes traces d'eau, d'oxyde de magnésium ou d'autres métaux, interféreront avec le processus de décomposition. Les oxydes et l'eau, en réagissant avec le bain de $MgCl_2$ et le courant électrique, vont former des composés agressifs pour la cellule électrolytique. Les anodes vont ainsi se dégrader, le magnésium métal ne pourra pas se former normalement, une boue va apparaître au fond... La cellule doit donc être arrêtée régulièrement pour un nettoyage, les anodes remplacées, etc.

Un raccourci payant

Puisque le problème de ce procédé est la pureté du chlorure de magnésium, il fallait donc trouver un procédé plus précis et plus rapide de production de $MgCl_2$.

Il existe déjà des procédés de production du $MgCl_2$, qui utilisent l'extraction par lixiviation acide (utilisation d'acide en milieu humide, comme l'acide chlorhydrique, pour solubiliser le magnésium) et doivent ensuite déshydrater leur solution (comme à l'usine de Magnola). D'autres procédés utilisent des carbonates de magnésium pour produire le chlorure de magnésium.

La réaction sur laquelle nous avons plutôt basé l'extraction du magnésium est la carbochloration ou carbochloruration. Il s'agit d'une réaction entre un solide (les résidus broyés en poudre) et un mélange gazeux composé de chlore et de carbone. Cette réaction se fait à des températures comprisent entre 600°C et 800°C. Selon la température de la réaction et le type de métaux contenus dans les résidus, les chlorures qui vont apparaître après réaction peuvent être solides, liquides ou gazeux.

La poudre mise en réaction est constituée d'échantillons de résidus d'amiante broyés très finement. On obtient ainsi une poudre, riche en différentes phases minérales: serpentine (antigorite, chrysotile), magnétite, chromite, brucite et un peu de quartz... C'est sur cette poudre complexe que l'extraction est effectuée, ce qui est différent du système expérimental habituel où seul un produit pur est utilisé.

Ça se passe comment ?

La réaction consiste en une seule étape : la poudre de résidus est mise en contact avec un mélange de gaz.

L'échantillon de poudre est placé dans un creuset fait d'un verre résistant à haute température. A l'intérieur de ce creuset se trouve un filtre de quartz, qui va permettre de séparer les chlorures liquides et solides. Cette séparation se fait pendant la réaction. Le creuset est placé dans un four où la température peut varier ou être gardée fixe, suivant les besoins. La durée peut elle aussi varier en fonction de l'avancement de la réaction.

Les gaz sont apportés par un système qui permet d'en contrôler la pression dans le four, ainsi que la quantité de chaque gaz.

Les chlorures formés sont traités de différentes façons : les chlorures gazeux, essentiellement du $FeCl_3$, sont éliminés au cours de la réaction. Ils sont dirigés vers un système de neutralisation et de purification des gaz. Les chlorures liquides et solides sont récupérés après la réaction. Ils subiront toute une batterie d'analyse qui permettra d'établir quels sont les chlorures produits, leur degré de pureté et ce qui reste après extraction du magnésium.

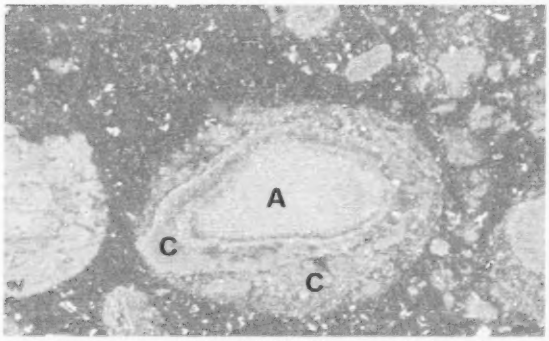
Et, finalement, qu'est-ce qu'on a produit ?

Les différentes analyses ont permis de déterminer les phases minérales présentes pendant et après la réaction, la teneur des différents éléments chimiques avant et après la réaction et la composition des produits obtenus.

Le processus permet d'extraire plus de 85% du magnésium présent dans les échantillons de résidus miniers. Le magnésium extrait se trouve sous forme de chlorure de magnésium et ne contient pas d'autres éléments chimiques. La réaction se fait rapidement ; en 30 minutes, plus de 75% du magnésium contenu dans les résidus est extrait. Avec une durée plus longue, on extrait davantage de magnésium mais les autres métaux présents dans les résidus commencent alors à être aussi récupérés, ce qui est forcément moins intéressant, car cela insère des impuretés au produit fini. Or c'est justement ce que nous ne voulons pas.

Ce qui reste après extraction est essentiellement composé de silicate, ainsi que le 15% de magnésium non extrait. La structure cristalline ne correspond plus à celle d'un amiante. Les autres métaux (cobalt, chrome, nickel, etc.) se retrouvent également concentrés dans cette partie.

Le mode d'extraction est fort intéressant. À la température requise pour la réaction, le chlorure de magnésium, ainsi que d'autres chlorures apparus pendant la réaction, est sous forme liquide. Ce liquide entoure les particules de résidus et sert de moyen de transport au chlore. Les chlorures proches de la particule vont perdre une part de leur chlore, qui réagit avec le magnésium. Le chlorure va se recharger en chlore au niveau de la couche de gaz.



Pendant ce temps, la surface de la particule en contact avec le liquide perd son magnésium et devient amorphe à cause de l'attaque chimique. On observe alors un front d'attaque sur les grains, avec une zone faiblement cristallisée à l'extérieur, une zone appauvrie en magnésium, directement sous la zone amorphe et une zone intacte, qui correspond à la zone non encore touchée par la chloruration.

A : zone intacte, non réagit
C : zone faiblement cristallisée

En conclusion, concrètement, ça apporte quoi ?

Cette méthode de production du chlorure de magnésium a pour ambition ultime d'en arriver à permettre la revalorisation des montagnes de résidus d'extraction d'amiante blanche :

- en utilisant une matière première bon marché et disponible en grande quantité pour produire le chlorure de magnésium ;
- en proposant une méthode pour réduire les coûts de production du magnésium ;
- en transformant les résidus de chrysotile en résidus inertes, sans danger toxique car sans amiante résiduel.

Et, en bout de ligne, le but de cette revalorisation serait également de permettre la relance économique d'une région qui a subi durement les contrecoups de l'interdiction internationale de l'amiante.

Il y a évidemment loin d'une réaction en laboratoire à ce genre de résultats, mais nos travaux auront peut-être été un pas important dans cette direction.

Pour en savoir plus

Brassard, B., Gaudard, S. et J. Liégois. (2004). *Guide d'interprétation géologique: Réserve de la Serpentine-de-Coleraine et Zone de Conservation de la Municipalité de St-Joseph de Coleraine.* Thetford : Corporation Sentiers Pédestres des 3 monts de Coleraine, 75 p.

Charron, M. (1999) *Magnésium provenant des résidus d'amiante.* Ressources naturelles Canada.
http://www.nrcan.gc.ca/mms/canmet-mtb/mmsl-lmsm/rnet/indart-f.htm.

Generalic, E. (2003) *Magnésium.* Faculté technologique de chimie de Split, Croatie.
http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/mg.html.

Gaudard, S. (1993) *Voyage au coeur des Appalaches, guide des curiosités minérales de la MRC de l'Amiante.* Thetford : Musée Minéralogique et Minier de Thetford Mines, 180 p.

Gibbons, W. (1998) The exploitation and environmental legacy of amphibole asbestos : a late 20th century overview. *Environmental Geochemistry and Health*, 20: 213-230

Institut national de recherche et de sécurité (2003) *Amiante : l'essentiel.* Paris : INRS.
http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier+Amiante+index+2/$File/visu.html

Ministère de l'Économie et des Finances (2004) *Le magnésium métal : nouvelle donne et perspectives.* Paris : Ministère de l'Économie et des Finances
http://www.industrie.gouv.fr/energie/matieres/textes/ecomine_note_dec03.htm

Stauder F. (2004) *Le magnésium dans l'automobile.* Châlons-en-Champagne : Chambre régionale de commerce et d'industrie.
http://veillestrategique.champagne-ardenne.cci.fr/AutoIndex_v1/veilles/fiches-techniques/Automobile%20Info/2004/02magnesium.pdf

Whittaker, E. J. W. 1979. Mineralogie, chimie et cristallographie des amphiboles asbestiformes. *Techniques de détermination minéralogique de l'amiante*, pp. 1-40. Québec: Association Minéralogique du Canada.

Wicks, F. J. 1979. Mineralogie, chimie et cristallographie de l'amiante chrysotile. *Techniques de détermination minéralogique de l'amiante*, pp. 41-88. Québec: Association Mineralogique du Canada.